



特許出願 (特許法第38条たゞし者)
の規定による特許出願

(20007-1)

昭和46年3月17日

特許庁長官 佐々木 学 聞

1. 発明の名称

ポリエチレンテレフタレート成形用組成物
セイ ケイ ヨウ ソセイ ブン

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住所 アメリカ合衆国ニュージャージー州
サクサンナ・ブスター・ロード 13番

氏名 ノーマン・シャーマン

4. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10006,
ニューヨーク市レクター・ストリート 40番

名称 アライド・ケミカル・コーポレーション

代表者 ロバート・エイ・ハーマン

国籍 アメリカ合衆国



5. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル205号室
電話東京(270)6641番(大代表) 三輪秀
氏名 (2770)弁理士 橋 戻 荘 三

姓 純子

明細書

1. [発明の名称]

ポリエチレンテレフタレート成形用組成物

2. [特許請求の範囲]

(1) 0.4～2.0の固有粘度をもつポリエチレンテレフタレートと、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸鉛、塩化ズズ、硝酸銀、四クロロ無水フタル酸、ヨーヒドロキシ安息香酸、フタルイミド及びイノシットより成る群より選ばれた核形成剤を0.4～2.0の固有粘度をもつ溶融ポリエチレンテレフタレート中にポリマーの0.1～2.0重量%の量で分散させ、そしてポリマーの融点以下に冷却することからなるポリエチレンテレフタレートの成形物品の形成方法。

(2) ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸ナトリウム、

② 特願昭46-14426 ⑪ 特開昭47-23446

④ 公開昭47(1972)10.12 (全6頁)

審査請求 無

⑯ 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

府内整理番号

6342 48
6660 48

⑫ 日本分類

25(1)D32
25(1)A295.2

ウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸カリウム、
ステアリン酸鉛、塩化ズズ、硝酸銀、四クロロ
無水フタル酸、ヨーヒドロキシ安息香酸、フタ
ルイミド及びイノシットより成る群より選ば
れた核形成剤を0.4～2.0の固有粘度をもつ溶融
ポリエチレンテレフタレート中にポリマーの
0.1～2.0重量%の量で分散させ、そしてポリ
マーの融点以下に冷却することからなるポリエ
チレンテレフタレートの成形物品の形成方法。

3. [発明の詳細な説明]

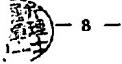
この発明はポリエチレンテレフタレート(以
下P E Tと記す)成形用組成物及びP E Tから
成形物品を製造する改良方法に関する。

結晶性P E Tはすぐれた物理的性質をもち、
特にその高融点の故の抜群の熱安定性とその低

吸湿性の故の抜群の寸法安定性とをもつ。これらの性質は P E T を狭い公差を要求する高温の機械的利用に使用することを可能にし、例えば電気的用途及び荷重負荷ギヤ用に用い得る。

然し P E T では溶融体から徐々に結晶化し、このことはこのポリマーを射出成形装置によつて形成する物品に使用することを制限して来た：更に P E T の成形物品は非均一球晶生長と稍長い結晶化時間によつて部分的に起る内部応力をもつている。これが低および高分子量の P E T に高い脆性および低い衝撃耐性を与える。

核形成剤を加えると結晶形成を開始する多くの拠点を与えることにより結晶化時間を減少する。適当な核形成剤は射出成形で起るような溶融体からの速い冷却の条件下で速い結晶化を促進せねば



- 8 -

形成剤として知られている低沸点液体及び固体核形成剤は溶融ポリマーに配合するのに問題がありそしてポリマー中に一様に分散するのが困難である。

この発明の目的は成形に適した P E T 組成物を提供することである。

他の目的は容易に分散でき改良された結晶化導入時間をもつ P E T 用核形成剤を提供することである。

別の目的は以下の詳細な説明から明かになるであろう。

我々は、溶融 P E T 中に成る核形成剤を分散させることにより結晶化導入時間が大きく減少されて、寸法が安定し改良された衝撃抵抗をもつ P E T の成形物品を比較的短い成形サイクルで形成す

らない。結晶化を始めるに要する時間は結晶化導入時間といわれる。結晶化はまたポリマー鎖の運動性にも依存するから、ポリマーの分子量も又結晶化における一因子であり、高分子量長鎖のポリマーは低分子量ポリマーより長い導入時間をもつだろう。かくて溶融 P E T 中で容易に分散し、かつ低濃度で P E T 中の結晶形成を促進するのに強く有効な核形成剤は成形速度を増加しつつ成形された物品中の内部応力を減じそれによつて衝撃抵抗を改良するために非常に望ましい。

細かく分れた固体金属、金属酸化物又は金属塗と組合した成る液状材料又は液体が P E T の結晶化を促進することは知られている。例えばある市販の P E T 成形用配合物は核形成剤としてベンゾフェノン及びタルクを含有している。然し從来核



- 4 -

るようによることを見出している。

この発明に有用な核形成剤は室温から約 140 ℃までの温度では固体であるが P E T 沸点 ($> 265^\circ\text{C}$) 以下で液化し、かくて容易にかつ一様に溶融 P E T 中に最小の混合時間で分散できる。これら核形成剤の分散性はその剤を溶剤中に溶解することにより一層改良することができ、この溶剤は非揮発性溶剤即ち沸点 140 ℃以上のものであり得、また P E T に不活性である。適当な溶剤には例えばポリエチレン及びポリプロピレングリコール、極性シリコン流体、ポリエチレングリコールステアリン酸塩、トリメリトエステルのようなエステル、メチレンビス(ステアラマイド)のようなアマイド、低分子量の酸化ポリエチレンワックス及び類似物がある。ポリエチレングリコ

ールのような高分子アルキレンクリコールは特に適当である。固体核形成剤は溶剤の約80%まで混合できる。

この発明で使用するに適当と見出された核形成剤には亜鉛、鉛、カルシウム、バリウム、ナトリウム、カリウム及び銅のステアリン酸塩のようなカルボン酸の金属塩、硝酸銀、塩化すずのような無機酸の金属塩、及びヨーヒドロキシ安息香酸、四クロロ無水フタル酸、イノシット及びフタルイミドのような高極性有機化合物がある。ステアリン酸亜鉛及びヨーヒドロキシ安息香酸が適当である。

核形成剤は0.1~8%の量でPBT中に加えることができ。好ましくはポリマーの重量に対し約0.2~1%である。少くとも約0.1%の核形成剤がポ



この発明の組成物は特に射出成形装置に適しているが、それは又適当なダイを通過て押出しシート、チープ、棒、繊維、フィルム及び類似物を形成することができる。またそれは流込みフィルム、シートを形成することができる。それは又回転流しこみ装置で有用な物品に成形することができる。

この発明はPBT均質ポリマーについて説明して来たけれども、ここで使うPBTという用語はイソフタル酸のようなテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸から、或はプロピレンクリコールのようなエチレンクリコール以外のアルキレンクリコールから作つたポリエステルの80%までを含有する共重合体のようなPBTの共重合体を包含するという意味である。成形調合物に有用をPBTは0.4~2.0の固有粘度をもち、好ましくは、

PBT中の結晶化導入時間を有意義に減少するためには必要であろう。一方2%以上を加えても核形成効果の増加をみるとことは少ない。大量の添加剤はポリマーの性質に対し逆効果をもつだらう。

この発明の利点を得るために核形成剤がPBT中にくまなく一様に分散しなければならぬ。溶融PBTと核形成剤とは良い分散を得るまで簡単に一緒に混合することができる。この発明の好ましい実施形態によれば、粒状、チップ状、ペレット状等のPBTと細かく砕かれた形又は溶液又は分散の形の核形成剤とは単式又は複式スクリュー押出機に装入され、そこでポリマーは溶融し添加物はその中に一工程で分散される。生じた組成物は直接型に供給されてもよく、或は冷却し、ペレット化しそして後の成形のために貯蔵される。



0.6~1.6である。

この発明の添加物の他に、PBT樹脂はまた普通の充てん剤、顔料、離型剤等を含有することができる。

この発明の組成物から形成される成形物品は更に80~150℃のこのポリマーの融点以下で加熱する等で処理することができる。これは物品の衝撃抵抗および脆性を改良するだろう。

この発明は更に次の実施例により例示されるがこの発明はそこに記載される細部により制限されると考うべきでない。実施例においてはすべての部やパーセントは重量である。

実施例において固有粘度はsym-テトラクロロエタンとフェノールとの等重量部の混合液中のPBT溶液から標準方法によつて測定された。最小



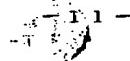
ポリマーの5個の濃度水準が使用された。

ガードナー衝撃試験は次の操作で行われる。2×2インチで厚さ1.6ミルの成形板が外径 $\frac{5}{8}$ インチの円形支持台の上に固定される。直徑 $\frac{5}{8}$ インチのタブが試料の上に置かれて2ボンドの分銅が溝付き管から種々の高さから落される。種々の水準での50~60個の試料の破壊数が記録されそして平均50%破壊が報告される。

アイソッド式衝撃試験はASTM試験D256によって測定された。極限引張強度および伸度はASTM試験D688により測定された。そしてたわみモジュラスとたわみ降伏強度はASTM試験D780により測定された。

実施例1

固有粘度0.78をもつPBT10部が280℃



シット。

対照PBTを使って繰返した同じ試験は唯80~40%の不透明被覆を与えただけであつた(結晶性ポリマー10%以下)。

実施例2

各剤の0.05%だけを加えた以外は実施例1の手順を追つた。次の添加物が完全に不透明な被覆を与えた:ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸銅、ヨーヒドロキシ安息香酸、フタルイミド。

実施例3

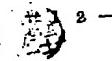
次の核形成剤を使い結晶化導入時間を7.5秒に減少した外は実施例2の手順を追つた。

(1) 0.4%ステアリン酸亜鉛

(2) 平均分子量400をもつポリエチレンクリ

に加熱された反応器に装入された。核形成剤を加え(0.1部、1%)そして混合物は窒素下で攪拌した。2分間後攪拌器の刃(ポリマーで被覆)を引出しその刃を窒素の緩かな流の下にある上部小室に90秒間差込むことにより結晶形成を導入した。ポリマーはそれからドライアイス-アセトン浴の中で5分間急冷した。刃の上の被覆は視覚的に検査した。完全に不透明な被覆は30%以上の結晶性ポリマーを証明した。

次の添加物が完全に不透明な被覆を与えた:ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸鉛、塩化ズズ、硝酸銀、四クロロ無水フタル酸、ヨーヒドロキシ安息香酸、フタルイミド、イノ



コール中の1.8%分散とした0.4%ステアリン酸亜鉛

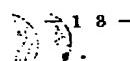
(3) 平均分子量400をもつポリエチレンクリコール中の1.8%溶液とした0.4%ヨーヒドロキシ安息香酸

これらの核形成剤のすべては5分間急冷後100%不透明のフィルムを与えた。

実施例4

実施例1の一般的手順に従つて、固有粘度0.95をもち0.4%のステアリン酸亜鉛を含有するPBTを作つた。結晶化導入時間は60秒であつた。生じたフィルムは完全に不透明であつた。

固有粘度1.1をもちタルク約0.1%及びベンゾフェノン約0.8%を含有するPBTで比較を行つた。結晶化導入時間は60秒であつた。生じたフ



特開 昭47-23446 (6)

ンドのガードナー衝撃強度と 0.75 の固有粘度をもつた。

核形成剤として 1% のタルクと 0.8% のベンゾフェノンを使う外は同様の方法で作つた成形物品は固有粘度 0.92 をもちガードナー衝撃強度は、1.9 インチーポンドだつた。

これらの結果はこの発明の核形成剤は既知の PBT 組成物よりも内部応力を解放することにおいてより効率的であることを示している。

実施例 5

固有粘度 0.95 をもつ PBT 中の 0.4% ステアリン酸亜鉛の分散を PBT ベレットとこの添加物とを平均温度 270°C に維持された单式スクリュー押出機に装入して作つた。押出機中の平均滞留時間は約 2 分であつた。

押出された生成物はベレット化され 280°F の成形温度で 800 psi の圧力下 20 秒間単往復スクリュー射出成形サイクルを受けた。ノズルの温度と型の中心帶の前面の温度は夫々 400°F 及び 500°F であつた。支持圧及びスクリュー後退圧力は 500 psi に維持された。全体の成形サイクルは 60 秒であつた。成形物品は 20 インチーポ

リュー形射出成形機に装入した。成形物品は固有粘度 0.61 でガードナー衝撃強度 9 インチーポンドであつた。

0.25% のステアリン酸亜鉛を Buss Ltd の EO 振和押出混合機中で溶融 PBT に加えそして溶融物の流れを冷却してベレット化した。ベレットは上と類似の方法で成形した。成形物品は固有粘度 0.68 をもちガードナー衝撃強度は 9 インチーポンドであつた。

実施例 7

種々の結晶助剤を含有する種々の固有粘度の PBT の試料の結晶性の導入を作りそして毎分 10 °C の冷却速度で示差走査熱量計で比較した。データを次表に要約する。

- 16 -

添 加 剤	P E T の固有粘度	T - 1 結晶化開始温度	T - 2 結晶化完了温度	結晶化の平均温度	T - 1マイナスT - 2
1) 0.25% ステアリン酸亜鉛	0.68	210°C	194°C	208°C	16°C
2) 0.25% ステアリン酸亜鉛	0.92	218°C	197°C	208°C	21°C
3) 0.8% ベンゾフェノンと 1.0% タルク	0.84	217°C	195°C	207°C	22°C
4) 0.8% ベンゾフェノンと 1.0% タルク	1.05	225°C	190°C	207°C	85°C
5) 無 し	0.78	211°C	180°C	198°C	81°C
6) 無 し	0.97	199°C	157°C	178°C	42°C

- 18 -

かくてこの発明の添加剤は類似重合度の P E T について既知の添加剤よりも一層速い結晶化を促進する。

成形見本の物理的性質はすぐれている。ステアリン酸亜鉛 0.25% を含有し固有粘度 0.98 の P E T の成形見本は次の性質を持つた：極限引張強度 9600 psi、極限伸度 88%、たわみモジュラス 500000、たわみ降伏強度 30100、ノックしたアイソッド式衝撃強度 0.7、ガードナーブ衝撃強度 20 インチーポンド。

特許出願人 アライド・ケミカル・コーポレーション

代理人 弁理士 湯浅恭三

代理人 弁理士 池水光彌

代理人 弁理士 堀 卓一

代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206号室
氏名 (6365) 弁理士 池水光彌

住所 同 所

氏名 (7251) 弁理士 堀 卓一

6. 添附書類の目録

- | | |
|------------|-----|
| (1) 委任状及訳文 | 各1通 |
| (2) 明細書 | 1通 |